## This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BÖRDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

#### **PCT**

## ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE Bureau international



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classificati n internationale des brevets 6:

A61K 7/06

A1

(11) Numér de publication internationale: WO 97/15274

(43) Date de publication internationale: ler mai 1997 (01.05.97)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01652

(22) Date de dépôt international: 22 octobre 1996 (22.10.96)

(30) Données relatives à la priorité:

95/12448 23 octob

23 octobre 1995 (23.10.95) FR

(71) Déposant: L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs: DUPUIS, Christine; 15, rue Seveste, F-75018 Paris (FR). DUBIEF, Claude; 9, rue E.-Rostang, F-78150 Le Chesnay (FR). CRETOIS, Isabelle; 45, rue de Charenton, F-75012 Paris (FR). BRAIDA-VALERIO, Damarys; 68, rue de Charenton, F-75012 Paris (FR).

(74) Mandataire: TEZIER HERMAN, Béatrice; L'Oréal / D.P.I., 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).

(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, HU, JP, KR, MX, PL, RU.

#### Publiée

Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.

(54) Title: KERATIN FIBRE TREATMENT COMPOSITION INCLUDING AT LEAST ONE SETTING POLYMER AND AT LEAST ONE CERAMIDE-TYPE COMPOUND, AND METHODS

(54) Titre: COMPOSITION POUR LE TRAITEMENT DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERE FIXANT ET AU MOINS UN COMPOSE DE TYPE CERAMIDE ET PROCEDES

#### (57) Abstract

A cosmetic composition for treating keratin fibres, particularly human hair, including at least one anionic, non-ionic, amphoteric or zwitterionic setting polymer and at least one ceramide-type compound, and a treatment method using said composition, are disclosed.

#### (57) Abrégé

La présente invention a trait à une composition cosmétique pour le traitement des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, comprenant au moins un polymère fixant anionique, non ionique, amphotère ou zwittérionique et au moins un composé de type céramide ainsi qu'un procédé de traitement à l'aide de cette composition.

#### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	12	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT .	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique	SD	Soudan
CF	République centrafricaine		de Corte	SE	Suède
CG	Congo	KR	République de Corée	SG	Singapour
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LR	Libéria	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LT	Lituanie	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	LV	Lettonie	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MC	Monaco	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MD	République de Moldova	UA	Ukraine
ES	Espagne	MG	Madagascar	UG	Ouganda
FI	Finlande	ML '	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon	MR	Mauritanie	VN	Viet Nam

# COMPOSITION POUR LE TRAITEMENT DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERE FIXANT ET AU MOINS COMPOSE DE TYPE CERAMIDE ET PROCEDES

5

La présente invention a trait à une composition cosmétique pour le traitement des fibres kératiniques telles que les cheveux, comprenant au moins un polymère fixant et au moins un composé de type céramide ainsi qu'au procédé de traitement non-thérapeutique à l'aide de cette composition.

10

Les compositions de maintien ou de mise en forme des cheveux contenant dans leur formulation des polymères de coiffage (polymères fixants) présentent généralement l'inconvénient de rendre difficile le démêlage, le recoiffage ou le brossage des cheveux, en particulier pendant un brushing.

Pendant le brushing, les cheveux sont abîmés par la chaleur du séchoir et le passage de la brosse dans les cheveux pour mettre en forme la chevelure.

De nombreux cheveux sont ainsi cassés lors d'un brushing. On recherche donc des compositions permettant de protéger les cheveux de cette casse lors de ces agressions.

20

25

La mise en oeuvre de dérivés siliconés en association avec des polymères fixants est connue dans la préparation de compositions cosmétiques pour le maintien de la coiffure. Il a été constaté que ces dérivés siliconés améliorent les propriétés de démêlage, de douceur et de brillance des cheveux traités à l'aide de ces compositions. Cependant, d'une part, les dérivés siliconés ne sont pas favorables aux propriétés coiffantes des compositions contenant des polymères fixants et, d'autre part, l'effet de protection vis-à-vis de la casse des cheveux n'est pas encore satisfaisant.

30

Or, la demanderesse a découvert de manière surprenante qu'en utilisant des compositions contenant un polymère fixant en association avec des composés de type céramide, on obtenait un très bon eff t de protection vis-à-vis de la casse des cheveux en particulier pendant un brushing tout en ayant d'excellentes propriét's coiffantes.

Les propriétés coiffantes sont du même niveau ou même supérieures à celles d'une composition ne cont nant que le polymère fixant. En particulier, le pouvoir fixant, la tenue dans le temps t le volume de chevelure sont très bons.

5 Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour objet une composition cosmétique non détergente, destinée au traitement des fibres kératiniques telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polymère fixant et au moins un composé de type céramide, lesdites compositions ne contenant pas de polymère de vinylpyrrolidone et/ou de polymère cationique comportant des groupements amine primaires, secondaires, tertiaires ou ammonium quaternaire dans la chaîne principale et ayant une viscosité à 1% en poids de matière active dans de l'eau inférieure à 15 mPa.s.

15

20

10

L'invention a encore pour objet l'utilisation de la composition définie ci-dessus pour protéger les cheveux pendant le brushing.

Ces compositions permettent également d'améliorer les propriétés cosmétiques en particulier la douceur et le lissage des cheveux.

Par pouvoir fixant de la composition, on désigne l'aptitude de cette dernière à donner aux cheveux une cohésion telle que la mise en forme initiale de la coiffure est conservée. Par polymère fixant, on entend tout polymère ayant pour fonction de fixer temporairement la forme de la coiffure.

- Le terme non détergent signifie que la composition ne permet pas d'éliminer d'un milieu solide tel que par exemple les cheveux, les salissures qui y adhèrent par leur mise en dispersion ou en solution. En particulier, les compositions selon l'invention comprennent moins de 4% en poids par rapport au poids total de la composition de tensioactifs détergents anioniques ou amphotères.
- Par polymère de vinylpyrrolidone, on désigne les polymères contenant au moins le monomère vinylpyrrolidone.

Selon la présent invention, on entend, par composé de type céramide, les céramides et/ou les glycocéramides et/ou les pseudocéramides et/ou les néocéramides, naturell s ou synthétiques.

Des composés de type céramides sont par exemple décrits dans les demandes de brevet DE4424530, DE4424533, DE4402929, DE4420736, WO95/23807, WO94/07844, EP-A-0646572, WO95/16665, FR-2 673 179, EP-A-0227994 et WO 94/07844, WO94/24097, WO94/10131 dont les enseignements sont ici inclus à titre de référence.

10

Les composés de type céramide utilisables selon la présente invention répondent préférentiellement à la formule générale (I):

#### 15 dans laquelle:

#### - R<sub>1</sub> désigne :

- soit un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>, de préférence en C<sub>5</sub>-C<sub>50</sub>, ce radical pouvant être substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle éventuellement estérifié par un acide R<sub>7</sub>COOH, R<sub>7</sub> étant un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement mono ou polyhydroxylé, en C<sub>1</sub>-C<sub>35</sub>, le ou les hydroxyles du radical R<sub>7</sub> pouvant être estérifié par un acide gras saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement mono ou polyhydroxylé, en C<sub>1</sub>-C<sub>35</sub>;
- soit un radical R"-(NR-CO)-R', R désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> mono ou polyhydroxylé, préférentiellement monohydroxylé, R' et R" sont des radicaux hydrocarbonés dont la somme des atomes de carbone est comprise entre 9 et 30, R' étant un radical divalent.
- soit un radical R<sub>8</sub>-O-CO-(CH2)<sub>p</sub>, R<sub>8</sub> désigne un radical hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{20}$ , p est un entier variant de 1 à 12.

20

- R<sub>2</sub> est choisi parmi un atom d'hydrogène, un radical de type saccharidique, en particulier un radical (glycosyle)<sub>n</sub>, (galactosyle)<sub>m</sub> ou sulfogalactosyle, un résidu de sulfate ou de phosphate, un radical phosphoryléthylamine et un radical phosphoryléthylammonium, dans lesquels n est un entier variant de 1 à 4 et m est un entier variant de 1 à 8 :
- R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>33</sub>, saturé ou insaturé, hydroxylé ou non, le ou les hydroxyles pouvant être estérifiés par un acide minéral ou un acide R<sub>7</sub>COOH, R<sub>7</sub> ayant les mêmes significations que ci-dessus, le ou les hydroxyles pouvant être éthérifiés par un radical (glycosyle)<sub>n</sub>, (galactosyle)<sub>m</sub>, sulfogalactosyle, phosphoryléthylamine ou phosphoryléthylammonium, R<sub>3</sub> pouvant également être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>; de préférence, R<sub>3</sub> désigne un radical  $\alpha$ -hydroxyalkyle en C<sub>15</sub>-C<sub>26</sub>, le groupement hydroxyle étant éventuellement estérifié par un  $\alpha$ -hydroxyacide en C<sub>16</sub>-C<sub>30</sub>;

10

5

- R<sub>4</sub> désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, un radical hydrocarboné en C<sub>3</sub>-C<sub>50</sub>, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement hydroxylé ou un radical -CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-O-R<sub>6</sub> dans lequel R<sub>6</sub> désigne un radical hydrocarboné en C<sub>10</sub>-C<sub>26</sub> ou un radical R<sub>8</sub>-O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>, R<sub>8</sub> désigne un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, p est un entier variant de 1 à 12,

20

- R<sub>5</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement mono ou polyhydroxylé, le ou les hydroxyles pouvant être éthérifiés par un radical (glycosyle)<sub>n</sub>, (galactosyle)<sub>m</sub>, sulfogalactosyle, phosphoryléthylamine ou phosphoryléthylammonium,

25

sous réserve que lorsque  $R_3$  et  $R_5$  désignent hydrogène ou lorsque  $R_3$  désigne hydrogène et  $R_5$  désigne méthyle alors  $R_4$  ne désigne pas un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou éthyle.

30

Parmi les compos's de formule (I), on préfère les c'ramides et/ou glycocéramides dont la structur est décrite par DOWNING dans Journal of Lipid Research Vol. 35,

2060-2068, 1994, ou ceux décrits dans la demande de brevet français FR-2 673 179, dont les enseignements sont ici inclus à titre de référence.

Les composés de type céramide plus particulièrement préférés selon l'invention sont les composés de formule (i) pour lesquels R<sub>1</sub> désigne un alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras en C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub> éventuellement hydroxylé; R<sub>2</sub> désigne un atome d'hydrogène ; et R<sub>3</sub> désigne un radical linéaire en C<sub>11-17</sub> éventuellement hydroxylé et de préférence en C<sub>13-15</sub>.

- 10 De tels composés sont par exemple :
  - le 2-N-linoléoylamino-octadécane-1,3-diol,
  - le 2-N-oléoylamino-octadécane-1,3-diol,
  - le 2-N-palmitoylamino-octadécane-1,3-diol,
  - le 2-N-stéaroylamino-octadécane-1,3-diol,
- 15 le 2-N-béhénoylamino-octadécane-1,3-diol,
  - le 2-N-[2-hydroxy-palmitoyl]-amino-octadécane-1,3-diol,
  - le 2-N-stéaroyl amino-octadécane-1,3,4 triol et en particulier la N-stéaroyl phytosphingosine,
    - le 2-N-palmitoylamino-hexadécane-1,3-diol
- 20 ou les mélanges de ces composés.

On peut aussi utiliser des mélanges spécifiques tels que par exemple les mélanges de céramide(s) 2 et de céramide(s) 5 selon la classification de DOWNING.

- On peut également utiliser les composés de formule (I) pour lesquels R<sub>1</sub> désigne un radical alkyle saturé ou insaturé dérive d'acides gras en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>; R<sub>2</sub> désigne un radical galactosyle ou sulfogalactosyle; et R<sub>3</sub> désigne un radical hydrocarboné en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>, saturé ou insaturé et de préférence un groupement -CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-CH<sub>3</sub>.
- A titre d'exemple, on peut citer le produit constitué d'un mélange de glycocéramides, vendu sous la dénomination commerciale GLYCOCER par la société WAITAKI INTERNATIONAL BIOSCIENCES.

10

On peut également utiliser les composés de formule (I) décrits dans les demandes de brevet EP-A-0227994, EP-A-0 647 617, EP-A-0 736 522 t WO 94/07844.

De tels composés sont par exemple le QUESTAMIDE H (bis-(N-hydroxyéthyl N-cétyl) malonamide) vendu par la société QUEST, le N-(2-hydroxyéthyl)-N-(3-cétyloxy-2-hydroxypropyl)amide d'acide cétylique.

On peut également utiliser le N-docosanoyl N-méthyl-D-glucamine décrit dans la demande de brevet WO94/24097.

La concentration en composés de type céramide peut varier entre 0,0001% et 20% en poids environ par rapport au poids total de la composition, et de préférence entre 0,001 et 10% environ et encore plus préférentiellement entre 0,005 et 3 % en poids.

Selon l'invention, on peut utiliser tout polymère fixant connu en soi éliminable au shampooing choisi parmi les polymères anioniques, amphotères, zwittérioniques, non ioniques et leurs mélanges.

Les polymères fixants peuvent être utilisés sous forme solubilisée ou sous forme de latex ou de pseudolatex (dispersion aqueuse de particules insolubles solides de polymère).

Ainsi, les polymères anioniques fixants généralement utilisés sont des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonique ou phosphorique et ont un poids moléculaire compris entre environ 500 et 5.000.000.

Ces groupements carboxyliques sont apportés par des monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à la formule :

$$R_7$$
  $C = C$   $R_9$   $C = C$   $R_9$   $C = C$ 

10

25

30

dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R<sub>7</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, R<sub>8</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R<sub>9</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH<sub>2</sub> - COOH, phényle ou benzyle.

Dans la formule précitée un radical alkyle inférieur désigne de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et en particulier, méthyle et éthyle.

Les polymères anioniques à groupements carboxyliques préférés selon l'invention sont :

- A) les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOL E ou K par la société ALLIED COLLOID, ULTRAHOLD par la société BASF. Les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de leur sel de sodium sous les dénominations RETEN 421, 423 ou 425 par la Société HERCULES, les sels de sodium des acides polyhydroxycarboxyliques.
  - B) Les copolymères des acides acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène glycol tel que le polyéthylène glycol et éventuellement réticulés. De tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français 1.222.944 et la demande allemande 2.330.956, les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevets luxembourgeois 75370 et 75371 ou proposés sous la dénomination QUADRAMER par la Société AMERICAN CYANAMID. On peut également citer les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER MAEX par la société BASF.

10

15

20

25

- C) les copolymères d'rivés d'acide crotonique tels que c ux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allylique ou méthallylique, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé linéaire ou ramifié à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés ou encore un ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique α- ou β-cyclique. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français 1.222.944, 1.580.545, 2.265.782, 2.265.781, 1.564.110 et 2.439.798. Des produits commerciaux entrant dans cette classe sont les résines 28-29-30, 26-13-14 et 28-13-10 vendues par la société NATIONAL STARCH.
- D) les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters; ces polymères peuvent être estérifiés. De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets US 2.047.398, 2.723.248, 2.102.113, le brevet GB 839.805 et notamment ceux vendus sous les dénominations GANTREZ AN ou ES par la société ISP.

Des polymères entrant également dans cette classe sont les copolymères d'anhydrides maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou méthallylique comportant éventuellement un groupement acrylamide, méthacrylamide, une  $\alpha$ -oléfine, des esters acryliques ou méthacryliques, des acides acrylique ou méthacrylique dans leur chaîne, les fonctions anhydrides sont monoestérifiées ou monoamidifiées. Ces polymères sont par exemple décrits dans les brevets français 2.350.384 et 2.357.241 de la demanderesse.

E) les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

Les polymères comprenant les groupements sulfoniques sont des polymères comportant des motifs vinylsulfonique, styrène sulfonique, naphtalène sulfonique ou acrylamido alkylsulfonique.

Ces polymères peuvent être notamment choisis parmi :

10

15

20

25

30

- les sels de l'acide polyvinylsulfonique ayant un poids moléculaire compris ntre environ 1.000 et 100.000 ainsi que les copolymères avec un comonomère insaturé tel que les acides acrylique ou méthacrylique et leurs esters ainsi que l'acrylamide ou ses dérivés, les éthers vinyliques et la vinylpyrrolidone.
- les sels de l'acide polystyrène sulfonique les sels de sodium ayant un poids moléculaire d'environ 500.000 et d'environ 100.000 vendus respectivement sous les dénominations Flexan 500 et Flexan 130 par National Starch. Ces composés sont décrits dans le brevet FR 2.198.719.
- les sels d'acides polyacrylamide sulfoniques ceux mentionnés dans le brevet US 4.128.631 et plus particulièrement l'acide polyacrylamidoéthylpropane sulfonique vendu sous la dénomination COSMEDIA POLYMER HSP 1180 par Henkel.

Selon l'invention, les polymères anioniques sont de préférence choisis parmi les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique / acrylate d'éthyle / N-tertiobutylacrylamide vendu sous la dénomination ULTRAHOLD STRONG par la société BASF, les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique / acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle vendus sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques. l'acide acrylique et ses esters tels que le copolymère méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié vendu sous la dénomination GANTREZ ES 425 par la société ISP, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER MAEX par la société BASF et le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique vendu sous la dénomination LUVISET CA 66 par la société BASF et le terpolymère acétate de vinyle/acide crotonique/polyéthylèneglycol sous la dénomination ARISTOFLEX A par la société BASF.

L s polymères anioniques les plus particulièrement préférés sont choisis parmi le copolymère m'thylvinyléther / anhydride maléiqu mono stérifié vendu sous la dénomination GANTREZ ES 425 par la société ISP, le terpolymère acide acrylique / acrylate d'éthyle / N-tertiobutylacrylamide vendu sous la dénomination ULTRAHOLD STRONG par la société BASF, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique / acétate de vinyle / néododécanoate de vinyle vendus sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER MAEX par la société BASF, le terpolymère de vinylpyrrolidone / acide acrylique/méthacrylate de lauryle vendu sous la dénomination ACRYLIDONE LM par la société ISP.

15

20

25

10

5

Les polymères amphotères ou zwittérioniques utilisables conformément à l'invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs B et C répartis statistiquement dans la chaîne polymère où B désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et C désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques ou bien B et C peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwittérioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;

B et C peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné ou bien B et C font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène  $\alpha,\beta$ -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Les polymères fixants amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

1) les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère d'rivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus WO 97/15274

5

15

25

30

particulièrement l'acid acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléïque, l'acide alphachloracrylique, et d'un monomère basique dériv d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atom basique tel que plus particulièrement les dialkylamino-alkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537.

- (2) les polymères comportant des motifs dérivant :
- a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,
- b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs 10 groupements carboxyliques réactifs, et
  - c) au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.
  - Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutyl acrylamide, le N-tertiooctyl acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.
- Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléïque, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atome de carbone des acides ou des anhydrides maléïque ou fumarique.

Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butyl aminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER ou LOVOCRYL 47 par la société NATIONAL STARCH.

(3) les polyamino amides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de poyaminoamides de formule générale :

dans laquell R<sub>10</sub> représ nte un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthyl nique, d'un ester d'un alcanol inférieur ayant 1 à 6 atome de carbone de ces acid s ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence représente :

a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical

$$---NH - - (CH2)x - NH - - (IV)$$

où x=2 et p=2 ou 3, ou bien x=3 et p=2

ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (IV) ci-dessus, dans lequel x=2 et p=1 et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :

15

20

25

5

c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH-dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

30

(4) les polymères comportant des motifs zwittérioniques de formule :

10

20

$$R_{11} = \begin{bmatrix} R_{12} & R_{14} \\ C & J_y & N_{-} \\ R_{13} & R_{15} \end{bmatrix} (CH_2)_z = \begin{bmatrix} O & O \\ C & -O \end{bmatrix} (V)$$

dans laquelle  $R_{11}$  désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z représente un nombre entier de 1 à 3,  $R_{12}$  et  $R_{13}$  représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle,  $R_{14}$  et  $R_{15}$  représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans  $R_{14}$  et  $R_{15}$  ne dépasse pas 10.

Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwittérioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de méthyle / diméthyl carboxyméthylammonio éthylméthacrylate de méthyle tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ.

15 (5) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules suivantes :

le motif D étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif E dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif F dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif F, R<sub>16</sub> représente un radical de formule :

$$R_{17}$$
  $C - (O)_q - C$ 

10

dans laquelle si q=0, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, identiques ou différ nts, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, acoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub> étant dans ce cas un atome d'hydrogène;

ou si q=1, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub> représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

- (6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane vendu sous la dénomination "EVALSAN" par la société JAN DEKKER.
- (7) Les polymères répondant à la formule générale (VI) sont décrits dans le brevet français 1 400 366 :

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & R_{20} \\
\hline
 & CH \\
\hline
 & CH \\
\hline
 & COOH \\
\hline
 & N \\
 & R_{24} \\
\hline
 & N \\
 & R_{23} \\
\hline
 & R_{22}
\end{array}$$
(VI)

15

20

dans laquelle  $R_{20}$  représente un atome d'hydrogène, un radical  $CH_3O$ ,  $CH_3CH_2O$ , phényle,  $R_{21}$  désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $R_{22}$  désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $R_{23}$  désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule :  $-R_{24}$ - $N(R_{22})_2$ ,  $R_{24}$  représentant un groupement  $-CH_2$ - $CH_2$ - $-CH_2$ -

ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone.

- (8) Des polymères amphotères du type -D-X-D-X choisis parmi:
- a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :

5 où D désigne un radical

10

15

et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthanne.

b) Les polymères de formule :

où D désigne un radical

et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonction carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétaïnisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

10

25

(9) les copolymères alkyl(C1-C5)vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification av c une N,N-dialkylaminoalkylamin telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

Les polymères amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la famille (3) tels que les copolymères dont la dénomination CTFA est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER ou LOVOCRYL 47 par la société NATIONAL STARCH.

Les polymères fixants non ioniques utilisables selon la présente invention sont choisis par exemple parmi :

- les poly β alanines décrites plus particulièrement dans le brevet français n°2508795 ;
  - les polyalkyloxazoline telles que les polyéthyloxazoline proposées par la société DOW CHEMICAL sous les dénominations PEOX 50 000, PEOX 200 000 et PEOX 500 000 ;
- les homopolymères d'acétate de vinyle tels que le produit proposé sous le nom de
   APPRETAN EM par la société HOECHST ou le produit proposé sous le nom de
   RHODOPAS A 012 par la société RHONE POULENC;
  - les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester acrylique tels que le produit proposé sous le nom de RHODOPAS AD 310 de RHONE POULENC ;
  - les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène tels que le produit proposé sous le nom de APPRETAN TV par la société HOECHST;
    - les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester maléïque par exemple de maléate de dibutyle tels que le produit proposé sous le nom de APPRETAN MB EXTRA par la société HOECHST;
- les homopolymères de chlorure de vinyle tels que les produits proposés sous les
   noms de GEON 460X45, GEON 460X46 et GEON 577 par la société GOODRICH ;
  - les cires de polyéthylène tels que les produits proposés sous les dénominations AQUACER 513 et AQUACER 533 par la société BYK CERA;

- les cires de polyéthylène/polytétrafluoroéthylène tels que les produits propos's sous les dénominations DREWAX D-3750 par la société DREW AMEROID et WAX DISPERSION WD-1077 par la société R.T. NEWEY;
- les copolymères de polyéthylène et d'anhydride maléïque ;
- les homopolymères d'acrylates d'alkyle et les homopolymères de méthacrylates d'alkyle tels que le produit proposé sous la dénomination MICROPEARL RQ 750 par la
   société MATSUMOTO ou le produit proposé sous la dénomination "LUHYDRAN" A 848 S par la société BASF;
- les copolymères d'esters acryliques tels que par exemple les copolymères d'acrylates d'alkyle et de méthacrylates d'alkyles tels que les produits proposés par la société ROHM&HAAS sous les dénominations PRIMAL ACZ 61 k et EUDRAGIT NE 30 D, par la société BASF sous les dénominations ACRONAL 601, LUHYDRAW LR 8833 ou 8845, par la société HOECHST sous les dénominations APPRETAN N 9213 ou N9212;
- les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non ionique choisi par exemple parmi le butadiène et les (méth)acrylates d'alkyle; on peut citer les produits proposés sous les dénominations NIPOL LX 531 B par la société NIPPON ZEON ou ceux proposés sous la dénomination CJ 0601 B par la société ROHM & HAAS
- les homopolymères de styrène tels que le produit RHODOPAS 5051 proposé par la
   société RHONE POULENC;
  - les copolymères de styrène et de (méth)acrylate d'alkyle tels que les produits MOWILITH LDM 6911, MOWILITH DM 611 et MOWILITH LDM 6070 proposés par la société HOECHST, les produits RHODOPAS SD 215 et RHODOPAS DS 910 proposés par la société RHONE POULENC, le produit URAMUL SC 70 proposé par la société DSM :
  - les copolymères de styrène, de méthacrylate d'alkyle et d'acrylate d'alkyle tels que le produit DAITISOL SPA proposé par la société WACKHERR ;
  - les copolymères de styrène et de butadiène tels que les produits RHODOPAS SB 153 et RHODOPAS SB 012 proposés par la société RHONE POULENC ;
- les copolymères de styrène, de butadiène et de vinylpyridine tels que les produits
   GOODRITE SB VINYLPYRIDINE 2528X10 et GOODRITE SB VINYLPYRIDINE 2508
   proposés par la société GOODRICH :

- les polyuréthannes tels que les produits proposés sous les dénominations ACRYSOL
   RM 1020 ou ACRYSOL RM 2020 par la société ROHM & HAAS, les produits
   URAFLEX XP 401 UZ, URAFLEX XP 402 UZ par la société DSM RESINS;
- les copolymères d'acrylate d'alkyle et d'uréthanne tels que le produit 8538-33 par la société NATIONAL STARCH ;
- les polyamides tels que le produit ESTAPOR LO 11 proposé par la société RHONE POULENC.

Les radicaux alkyle des polymères non ioniques ont de préférence de 1 à 6 atomes de carbone.

10

20

25

30

5

Selon la présente invention, les polymères fixants sont de préférence des polymères anioniques.

Le ou les polymères fixants sont par exemple présents dans des concentrations comprises entre 0,01 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,1 et 15% en poids et plus particulièrement de 0,5 à 10 % en poids.

Le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est de préférence constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et de solvants cosmétiquement acceptables tels que des monoalcools, des polyalcools, des éthers de glycol ou des esters d'acides gras, qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

On peut citer plus particulièrement les alcools inférieurs tels que l'éthanol, l'isopropanol, les polyalcools tels que le diéthylèneglycol, les éthers de glycol, les alkyléthers de glycol ou de diéthylèneglycol.

La composition de l'invention peut également contenir au moins un additif choisi parmi les épaississants, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les silicones, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les polymères, les huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.

De préférence, la composition contient une silicone telle qu'une huile, une résine, une cire ou une gomme de silicone.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir un ou plusieurs tensioactifs. La natur et la concentration de ces tensioactifs sont choisies par l'homme du métier de façon à ne pas conférer un caractère détergent à la composition. De préférence, la composition contient moins de 4% en poids de tensioactifs détergents anioniques et/ou amphotères et/ou zwittérioniques.

Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention dans des proportions pouvant aller de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition. La quantité précise de chaque additif est fonction de sa nature et est déterminée facilement par l'homme de l'art.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

En particulier, les compositions selon l'invention comprennent, de préférence, moins de 10 % en poids par rapport au poids total de la composition de corps gras tels que les cires, les huiles, de la paraffine, des esters d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>. Ainsi, les fibres kératiniques traitées avec les compositions selon l'invention n'ont pas un toucher, ni un aspect gras et le pouvoir fixant de la composition n'est pas diminué. De préférence, la composition selon l'invention ne contient pas ou substantiellement pas de tensioactif cationique.

25

30

20

10

15

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de gel, de lait, de crème, de dispersion, de lotion plus ou moins épaissie ou de mousse.

Les compositions selon l'invention sont utilisées plus particulièrement comme produits non-rincés notamment pour le maintien de la coiffure, la mise en forme ou le coiffage des cheveux.

Elles sont plus particulièrement des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation (laques) et d'coiffage. Les lotions peuvent ître

10

conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons pompes ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une laque ou une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

Lorsque la composition selon l'invention est conditionnée sous forme d'aérosol en vue d'obtenir une laque ou une mousse aérosol, elle comprend au moins un agent propulseur qui peut être choisi parmi les hydrocarbures volatils tels que le n-butane, le propane, l'isobutane, le pentane, un hydrocarbure chloré et/ou fluoré et leurs mélanges. On peut également utiliser en tant qu'agent propulseur le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther, l'azote, l'air comprimé et leurs mélanges.

L'invention a encore pour objet un procédé non-thérapeutique de traitement des fibres kératiniques telles que les cheveux humains consistant à appliquer sur celles-ci une composition telle que définie précédemment.

L'invention va être maintenant plus complètement illustrée à l'aide des exemples suivants qui ne sauraient être considérés comme la limitant aux modes de réalisation décrits. (Dans ce qui suit MA signifie Matière Active).

#### EXEMPLE 1

30

On a préparé une lotion de brushing de composition suivante :

- IN-oleoylainyara	osphingosine (ceramide)	0,02 g
- Copolymère m	éthylvinyléther/anhydride maléique mor	10
estérifié vendu	par la société ISP sous la dénomination	n
GANTREZ ES	425 (polymère fixant)	1 g MA
- Ethanol		50 g
- Eau	qsp	100 g

La composition est préparée au moment de l'emploi en mélangeant une partie A contenant le céramide et 10 g d'éthanol et une partie B contenant le polymère, l'eau et le reste de l'éthanol.

On applique la composition sur les cheveux lavés et essorés, puis on effectue un brushing. Les cheveux séchés sont lisses et doux et présentent de bonnes propriétés coiffantes. Les cheveux résistent-bien-au-brushing.

#### 10 EXEMPLE 2

On a préparé une lotion de brushing de composition suivante :

qsp

	- N-oléoyldihydrosphingosine (céramide)	0,02 g
15	- Copolymère de méthacryloyléthyl N,N-diméthyl	
	carboxyméthylbétaïne et de méthacrylate de butyle	
	vendu en solution à 30% de MA dans l'éthanol sous le	•
	nom de DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ	1 gMA
	- Ethanol	50 g

La composition est préparée et appliquée de la même façon qu'à l'exemple 1. Les cheveux séchés sont lisses et doux et présentent de bonnes propriétés coiffantes. Les cheveux résistent bien au brushing.

25

20

#### **EXEMPLE 3**

- Eau déminéralisée

On a préparé une lotion de brushing de composition suivante :

30

- N-oléoyldihydrosphingosine (céramide)

0,02 g

100 g

- Copolymère méthylvinyléther/anhydride maléique mono

	- Eau déminéralisée qsp	100 g
-	- Ethanol	_50 g
5	CELQUAT L200 par la société NATIONAL STARCH	0,5 g
	diméthyl ammonium vendu sous la dénomination commerciale	
	- Copolymère d'hydroxyéthylcellulos et de chlorure de diallyl	
	GANTREZ ES 425	1 g MA
	estérifié vendu par la société ISP sous la dénomination	

La composition est préparée et appliquée de la même façon qu'à l'exemple 1.

Les cheveux séchés sont lisses et doux et présentent de bonnes propriétés coiffantes.

Les cheveux résistent bien au brushing.

#### 15 EXEMPLE 4

On a préparé une lotion de brushing de composition suivante :

•	- N-oléoyldihydrosphingosine (céramide)	0,02 g
20	- Terpolymère acétate de vinyle / acide crotonique / polyéthylèneglycol sous la dénomination ARISTOFLEX A	
	par la société BASF	1 gMA
	- Amodiméthicone vendu sous la dénomination DC 929	
	par la société DOW CORNING à 35% de MA	0,5 g <b>M</b> A
25	- Ethanol	17,2 g
	- Eau déminéralisée qsp	100 g

La composition est préparée et appliquée de la même façon qu'à l'exemple 1. Les cheveux séchés sont lisses et doux et présentent de bonnes propriétés coiffantes.

30 Les cheveux résistent bien au brushing.

25

#### **ESSAIS COMPARATIFS**

On a préparé quatre compositions 1A, 2A, 3A et 4A ayant respectivement la même composition que celles des exemples 1, 2, 3 et 4 à l'exception du céramide qui a été supprimé.

On a comparé la masse de cheveux récupérés après un brushing sur perruque pour chaque couple de compositions. Plus la masse de cheveux cassée est élevée, moins la composition protège les cheveux.

- 10 Chaque demi-perruque est préalablement lavée avec 6 ml de shampooing standard. Après rinçage et essorage avec une serviette éponge, on applique 2,4 ml du premier produit sur une demi-perruque à l'aide d'une pipette. On réalise un brushing. Puis on applique 2,4 ml du deuxième produit sur la seconde demi-perruque et on réalise un brushing.
- Le brushing est réalisé par un coiffeur expérimenté à l'aide d'une brosse Centaure 3940 et d'un sèche cheveux Mega sprint bi-turbo 1500 (réglage 2 et 2).

  Après chaque brushing, les cheveux restés sur la brosse sont récupérés et pesés et l'on compare la masse de cheveux pour chacune des compositions testées.
- 20 Les résultats sont rassemblés dans le tableaux ci-dessous :

Compositions	1	1A	2	2A	3	3A	4	4A
testées	Invention	Comparatif	Invention	Comparatif	Invention	Comparatif	Invention	Comparatif
Masse des cheveux récupérés sur la brosse après brushing	58,7	93,7	78,2	121,8	33,1	63,3	13,6	37,6

Pour chaque couple de compositions (1,1A), (2,2A), (3,3A), (4,4A), on remarque que la masse de cheveux récupérés sur la brosse après le brushing est nettement diminuée pour les compositions selon l'invention 1, 2, 3 et 4 cont nant le céramide.

#### **REVENDICATIONS**

1. Composition cosmétique non détergente destin e au traitement d s fibres kératiniqu s telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle conti nt dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polymère fixant anionique, non ionique, zwittérionique ou amphotère et au moins un composé de type céramide, lesdites compositions ne contenant pas de polymère de vinylpyrrolidone et/ou de polymère cationique comportant des groupements amine primaires, secondaires, tertiaires ou ammonium quaternaire dans la chaîne principale et ayant une viscosité à 1% en poids de matière active dans de l'eau inférieure à 15 mPa.s.

10

20

25

5

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le composé de type céramide répond à la formule générale (I):

dans laquelle:

15 - R<sub>1</sub> désigne :

- soit un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>, de préférence en C<sub>5</sub>-C<sub>50</sub>, ce radical pouvant être substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle éventuellement estérifié par un acide R<sub>7</sub>COOH, R<sub>7</sub> étant un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement mono ou polyhydroxylé, en C<sub>1</sub>-C<sub>35</sub>, le ou les hydroxyles du radical R<sub>7</sub> pouvant être estérifié par un acide gras saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement mono ou polyhydroxylé, en C<sub>1</sub>-C<sub>35</sub>;
- soit un radical R"-(NR-CO)-R', R désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> mono ou polyhydroxylé, préférentiellement monohydroxylé, R' et R" sont des radicaux hydrocarbonés dont la somme des atomes de carbone est comprise entre 9 et 30, R' étant un radical divalent.
- soit un radical Rg-O-CO-(CH2) $_{\rm p}$ , Rg désigne un radical hydrocarboné en C1-C20, p est un entier variant de 1 à 12.

- R<sub>2</sub> est choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical de typ saccharidique, en particulier un radical (glycosyle)<sub>n</sub>, (galactosyle)<sub>m</sub> ou sulfogalactosyle, un résidu de sulfate ou de phosphate, un radical phosphoryléthylamin et un radical phosphoryléthylammonium, dans lesquels n est un entier variant de 1 à 4 et m est un entier variant de 1 à 8;
- R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>33</sub>, saturé ou insaturé, hydroxylé ou non, le ou les hydroxyles pouvant être estérifiés par un acide minéral ou un acide R<sub>7</sub>COOH, R<sub>7</sub> ayant les mêmes significations que ci-dessus, le ou les hydroxyles pouvant être éthérifiés par un radical (glycosyle)<sub>n</sub>, (galactosyle)<sub>m</sub>, sulfogalactosyle, phosphoryléthylamine ou phosphoryléthylammonium, R<sub>3</sub> pouvant également être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>; de préférence, R<sub>3</sub> désigne un radical α-hydroxyalkyle en C<sub>15</sub>-C<sub>26</sub>, le groupement hydroxyle étant éventuellement estérifié par un α-hydroxyacide en C<sub>16</sub>-C<sub>30</sub>;

20

10

5

- $R_4$  désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, un radical hydrocarboné en  $C_3$ - $C_{50}$ , saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement hydroxylé ou un radical - $CH_2$ -CHOH- $CH_2$ -O- $R_6$  dans lequel  $R_6$  désigne un radical hydrocarboné en  $C_{10}$ - $C_{26}$  ou un radical  $R_8$ -O-CO- $(CH2)_p$ ,  $R_8$  désigne un radical hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{20}$ , p est un entier variant de 1 à 12,
- $R_5$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{30}$  saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement mono ou polyhydroxylé, le ou les hydroxyles pouvant être éthérifiés par un radical (glycosyle)<sub>n</sub>, (galactosyle)<sub>m</sub>, sulfogalactosyle, phosphoryléthylamine ou phosphoryléthylammonium,

sous réserve que lorsque R<sub>3</sub> et R<sub>5</sub> désignent hydrogène ou lorsque R<sub>3</sub> désigne hydrogène et R<sub>5</sub> désigne méthyle alors R<sub>4</sub> ne désigne pas un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou éthyle.

30

- 3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé de type céramide est choisi dans le groupe constitué par :
  - le 2-N-linoléoylamino-octadécane-1,3-diol,

- le 2-N-oléoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-palmitoylamino-octadécane-1,3-diol,
- 1 2-N-stéaroylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-béhénoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-[2-hydroxy-palmitoyl]-amino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-stéaroyl amino-octadécane-1,3,4 triol,
- le 2-N-palmitoylamino-hexadécane-1,3-diol,

ou les mélanges de ces composés.

- 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le composé de type céramide est choisi parmi le bis-(N-hydroxyéthyl N-cétyl) malonamide, le N-(2-hydroxyéthyl)-N-(3-cétyloxy-2-hydroxypropyl)amide d'acide cétylique) et le N-docosanoyl N-méthyl-D-glucamine.
- 5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère fixant anionique est choisi parmi :
  - les polymères comportant des motifs carboxyliques dérivant de monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés de formule :

$$R_7$$
 $C = C$ 
 $R_8$ 
 $R_9$ 
(II)

- dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R<sub>7</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, R<sub>8</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R<sub>9</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH<sub>2</sub>-COOH, phényle ou benzyle;
  - les polymères comprenant des motifs dérivant d'acide sulfonique tels que des motifs vinylsulfonique, styrènesulfonique, acrylamido alkylsulfonique.
- 30 6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le polymère fixant anionique est choisi parmi :

15

20

25

- A) les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacryliqu ou leurs sels, les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide et leurs sels, les sels de sodium d'acides polyhydroxycarboxyliqu s :
- B) les copolymères des acides acrylique ou méthacryliques avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène glycol tel que le polyéthylène glycol et éventuellement réticulés ; les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé, les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en 10, C1-C4;
  - C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motif acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allylique ou méthallylique, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé linéaire ou ramifié à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés ;
  - D) les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters ; les copolymères d'anhydrides maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou méthaliylique comportant éventuellement un groupement acrylamide, méthacrylamide, une α-oléfine, des esters acryliques ou méthacryliques, des acides acrylique ou méthacrylique dans leur chaîne, les fonctions anhydrides sont monoestérifiées ou monoamidifiées ;
    - E) les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.
  - 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le polymère fixant anionique est choisi parmi :
  - les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide;
    - les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle ;

- les polymères d'rivés d'acides ou d'anhydrid s maléique, fumarique, itaconiqu avec des esters vinyliques, d s éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, d s dériv's phénylvinyliques, l'acid acryliqu et ses esters tels que les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié;
- 5 les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle ;
  - le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle ;
  - le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique ; -
  - le terpolymère acétate de vinyle/acide crotonique/polyéthylèneglycol.
- 10 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le polymère fixant amphotère est choisi parmi les polymères comportant des motifs dérivant:
  - a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle.
  - b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et
  - c) au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.
  - 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que le polymère fixant amphotère est choisi parmi les copolymères dont la dénomination CTFA est Octylacrylamide/ acrylates/ butylaminoethylmethacrylate copolymer.
  - 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le polymère fixant non ionique est choisi parmi :
  - les poly  $\beta$  alanines;

20

- les polyalkyloxazoline :
- 30 les homopolymères d'acétate de vinyle ;
  - les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester acrylique ;
  - les copolymèr s d'acétate de vinyle et d'éthylène ;
  - les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester maléïque ;

- les homopolymères de chlorure de vinyle ;
- les cires de polyéthylène ;
- les cires de poly 'thylène/polyt 'trafluoroéthylène ;
- les copolymères de polyéthylène et d'anhydride maléïque ;
- les homopolymères d'acrylates d'alkyle et les homopolymères de méthacrylates d'alkyle;
  - les copolymères d'esters acryliques tels que par exemple les copolymères d'acrylates d'alkyle et de méthacrylates d'alkyles ;
- les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non ionique choisi par exemple
   parmi le butadiène et les (méth)acrylates d'alkyle;
  - les homopolymères de styrène ;

- les copolymères de styrène et de (méth)acrylate d'alkyle ;
- les copolymères de styrène, de méthacrylate d'alkyle et d'acrylate d'alkyle ;
- les copolymères de styrène et de butadiène ;
- 15 les copolymères de styrène, de butadiène et de vinylpyridine ;
  - les copolymères d'acrylate d'alkyle et d'uréthanne.
  - 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le ou les composés de type céramides sont présents dans des concentrations allant de 0,0001 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence de 0,001 à 10 % en poids et plus préférentiellement entre 0,005 et 3% en poids.
- 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les polymères fixants sont utilisés en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,1 à 15% en poids et plus particulièrement de 0,5 à 10 % en poids.
- 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un additif choisi dans le groupe constitué par les épaississants, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les silicones, les t nsioactifs, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les polymères, les huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques et tout autre additif classiquement utilisé dans l'domaine cosmétique.

14. Composition s lon l'une quelconqu des revendications préc dentes, caractérisée par le fait que le mili u cosmétiquement acceptable est constitu par d l' au ou un mélange d'eau et d'au moins un solvant cosmétiquement acceptable.

5

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les solvants cosmétiquement acceptables sont choisis dans le groupe constitué par les monoalcools, les polyalcools, les éthers de glycol, les esters d'acides gras et leurs mélanges.

10

25

- 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de gel, de lait, de crème, de dispersion, de lotion plus ou moins épaissie ou de mousse.
- 15 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est un produit de coiffage, de maintien de la coiffure, la mise en forme.
- 18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est conditionnée sous forme de vaporisateur, de flacon pompe ou bien dans un récipient aérosol en vue d'obtenir un spray, une laque ou une mousse.
  - 19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère fixant est solubilisé dans le milieu cosmétiquement acceptable ou utilisé sous forme de dispersion aqueuse de particules solides insolubles.
  - 20. Procédé non-thérapeutique de traitement des matières kératiniques en particulier des cheveux, caractérisée par le fait qu'il consiste à appliquer sur lesdites matières une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications précédentes.
  - 21. Utilisation d'une composition telle que d'finie selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 pour protéger les cheveux pendant le brushing.

INTERNATIONAL SEARCH REPURI Int total Application No PCT/FR 96/01652 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 A61K7/06 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61K IPC 6 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages 1-3, FR 2 679 770 A (L'OREAL) 5 February 1993 X 11-20 see example 8 1-3,5,6, EP 0 647 617 A (L'OREAL) 12 April 1995 X 10-16 see example A 1-20 EP 0 680 743 A (L'OREAL) 8 November 1995 P,A see the whole document 1-3. FR 2 718 960 A (L'OREAL) 27 October 1995 P.A 11-20 see the whole document WO 92 17160 A (L'OREAL) 15 October 1992 see the whole document -/--Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to 'E' earlier document but published on or after the international filing date involve an inventive step when the document is taken alone 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the

"O" document referring to an oral discionare, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	document is combined with one or more other such docu- ments, such combination being obvious to a person skilled in the art.  '&' document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 March 1997	2 6. 03. 97
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer
NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Couckuyt, P

In total Application No PCT/FR 96/91652

		PCT/FR 96/91652		
C.(Continue Category	(Continuation) D CUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  tegory * Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.			
Category '	Chance of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Keitvant to claim No.		
A	EP 0 278 505 A (ESTEE LAUDER INC.) 17 August 1988 see the whole document	1		
A	EP 0 455 429 A (UNILEVER PLC) 6 November 1991 see the whole document	1		
l'a				
	<b>,</b>			
	•			
		·		

HALERIANIUMAL JERREUM .....

Information on patent family members

Int ronal Application No PCT/FR 96/01652

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2679770 A	05-02-93	AT 129142 T AU 662165 B AU 2434792 A CA 2092990 A DE 69205561 D DE 69205561 T EP 0551498 A ES 2078751 T WO 9302656 A JP 6502660 T	15-11-95 24-08-95 02-03-93 02-02-93 23-11-95 11-04-96 21-07-93 16-12-95 18-02-93 24-03-94
EP 647617 A	12-04-95	FR 2711138 A BR 9404071 A CA 2117939 A CN 1112108 A HU 71595 A JP 7165690 A PL 305416 A	21-04-95 13-06-95 13-04-95 22-11-95 29-01-96 27-06-95 18-04-95
EP 680743 A	08-11-95	FR 2719216 A AU 669466 B AU 1653395 A BR 9501620 A CA 2148305 A CN 1134814 A HU 71982 A JP 7300406 A PL 308415 A US 5558859 A	03-11-95 06-06-96 16-11-95 05-03-96 03-11-95 06-11-96 28-03-96 14-11-95 13-11-95 24-09-96
FR 2718960 A	27-10-95	EP 0739620 A AU 1643695 A BR 9501394 A CN 1114555 A HU 71725 A JP 8053328 A PL 308283 A	30-10-96 16-11-95 05-03-96 10-01-96 29-01-96 27-02-96 30-10-95
WO 9217160 A	15-10-92	FR 2674748 A AU 1649692 A	09-10-92 02-11-92

#### Information on patent family members

PUT/FR 96/01652

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9217160 A		DE 69211686 D	25-07-96
		DE 69211686 T	12-12-96
		EP 0577718 A	12-01-94
		ES 2090631 T	16-10-96
		JP 6506213 T	14-07-94
EP 278505 A	17-08-88	CA 1311193 A	08-12-92
		DE 3871974 A	23-07-92
		JP 2510235 B	26-06-96
		JP 63270617 A	08-11-88
EP 455429 A	06-11-91	AT 124388 T	15-07-95
	- 777	AU 639323 B	22-07-93
		AU 7593991 A	<b>07-11-91</b>
		CA 2041265 A	02-11-91
		DE 69110751 D	03-08-95
		DE 69110751 T	30-11-95
		JP 4225907 A	14-08-92
		JP 7051548 B	05-06-95
		US 5208355 A	04-05-93

### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der de Internationale No PCI/FR 96/01652

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 A61K7/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

#### B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) A61K CIB 6

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relévent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche wilse)

C. DOCUM	IENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	no, des revendications visées
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revenues dels vises
X	FR 2 679 770 A (L'OREAL) 5 Février 1993	1-3, 11-20
	voir exemple 8	
X	EP 0 647 617 A (L'OREAL) 12 Avril 1995	1-3,5,6, 10-16
	voir exemple A	
P,A	EP 0 680 743 A (L'OREAL) 8 Novembre 1995 voir le document en entier	1-20
P,A	FR 2 718 960 A (L'OREAL) 27 Octobre 1995	1-3, 11-20
	voir le document en entier	
A	WO 92 17160 A (L'OREAL) 15 Octobre 1992 voir le document en entier	1
	-/	

Yoir la suite du cadre C pour la sin de la liste des documents	Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
*Catégories speciales de documents cités:  'A' document définissant l'état général de la technique, non considère comme particulièrement pertinent.  'E' document anténeur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date.  'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour détermaner la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée).  'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens.  'P' document publié avant la date de dépôt international, mais postèneurement à la date de priorité revendiquée.	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théone constituant la base de l'invention.  "X" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolèment.  "Y" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du mêtier.  "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
13 Mars 1997	2 6. 03. 97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Europeen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Couckuyt, P

Der te internationale No PC [/FR 96/01652

	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Lategorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertin	ents	no. des revendications visées
4	EP 0 278 505 A (ESTEE LAUDER INC.) 17 Août 1988 voir le document en entier		1
,	EP 0 455 429 A (UNILEVER PLC) 6 Novembre 1991		1
	voir le document en entier		
		-	
			·
		:	
		İ	
-	•		

### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs a. . membres de familles de brevets

De de Internationale No PCT/FR 96/01652

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication		
FR 2679770 A	05-02-93	AT 129142 T AU 662165 B AU 2434792 A CA 2092990 A DE 69205561 D DE 69205561 T EP 0551498 A ES 2078751 T WO 9302656 A JP 6502660 T	15-11-95 24-08-95 02-03-93 02-02-93 23-11-95 11-04-96 21-07-93 16-12-95 18-02-93 24-03-94		
EP 647617 A	12-04-95	FR 2711138 A BR 9404071 A CA 2117939 A CN 1112108 A HU 71595 A JP 7165690 A PL 305416 A	21-04-95 13-06-95 13-04-95 22-11-95 29-01-96 27-06-95 18-04-95		
EP 680743 A	08-11-95	FR 2719216 A AU 669466 B AU 1653395 A BR 9501620 A CA 2148305 A CN 1134814 A HU 71982 A JP 7300406 A PL 308415 A US 5558859 A	03-11-95 06-06-96 16-11-95 05-03-96 03-11-95 06-11-96 28-03-96 14-11-95 13-11-95 24-09-96		
FR 2718960 A	27-10-95	EP 0739620 A AU 1643695 A BR 9501394 A CN 1114555 A HU 71725 A JP 8053328 A PL 308283 A	30-10-96 16-11-95 05-03-96 10-01-96 29-01-96 27-02-96 30-10-95		
WO 9217160 A	15-10-92	FR 2674748 A AU 1649692 A	09-10-92 02-11-92		

PCT/FR 96/01652

			_ <del>1</del>			
Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication			
WO 9217160 A		DE 69211686 D DE 69211686 T EP 0577718 A ES 2090631 T JP 6506213 T	25-07-96 12-12-96 12-01-94 16-10-96 14-07-94			
EP 278505 A	17-08-88	CA 1311193 A DE 3871974 A JP 2510235 B JP 63270617 A	08-12-92 23-07-92 26-06-96 08-11-88			
EP 455429 A		AT 124388 T AU 639323 B AU 7593991 A CA 2041265 A DE 69110751 D DE 69110751 T JP 4225907 A JP 7051548 B US 5208355 A	15-07-95 22-07-93 07-11-91 02-11-91 03-08-95 30-11-95 14-08-92 05-06-95 04-05-93			

?t 4/9/1

S4

4/9/1

DIALOG(R) File 351: DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011280835

WPI Acc No: 1997-258739/199723

XRAM Acc No: C97-083544

Keratin fibre treatment cosmetic compsn. for hair breakage prevention - contg. setting polymer and ceramide, for setting and shaping human hair while imparting softness and smoothness for brushing protection

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA )

Inventor: BRAIDA-VALERIO D; CRETOIS I; DUBIEF C; DUPUIS C; BRAIDA V D

Number of Countries: 024 Number of Patents: 013

Patent Family:

rai	enc ramity.	•					- 0	-	
Pat	ent No	Kind	Date	App	olicat No	Kind	Date	Week	
WO	9715274	A1	19970501	WO	96FR1652	A	19961022	199723	В
FR	2740034	A1	19970425	FR	9512448	A	19951023	199724	
ΕP	774248	A1	19970521	ΕP	96402248	A	19961022	199725	
ΑU	9673073	A	19970515	ΑU	9673073	Α	19961022	199736	
ΕP	774248	В1	19990210	EΡ	96402248	Α	19961022	199911	
JР	11500450	W	19990112	WO	96FR1652	Α	19961022	199912	
				JΡ	97516356	Α	19961022		
DΕ	69601526	Ε	19990325	DE	601526	A	19961022	199918	
				ΕP	96402248	Α	19961022		
BR	9611194	Α	19990330	BR	9611194	A	19961022	199919	
				WO	96FR1652	Α	19961022		
HU	9802981	A2	19990329	WO	96FR1652	Α	19961022	199921	
				HU	982981	A	19961022		
CN	1205626	Α	19990120	CN	96199245	A	19961022	199922	
ES	2130768	Т3	19990701	EΡ	96402248	Α	19961022	199933	
ΑU	709665	В	19990902	ΑU	9673073	Α	19961022	199948	
MX	9802962	A1	19980801	MΧ	982962	A	19980415	200014	

Priority Applications (No Type Date): FR 9512448 A 19951023 Cited Patents: EP 278505; EP 455429; EP 647617; EP 680743; FR 2679770; FR 2718960; WO 9217160

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9715274 A1 F 39 A61K-007/06

Designated States (National): AU BR CA CN HU JP KR MX PL RU

FR 2740034 A1 30 A61K-007/11

EP 774248 A1 F 19 A61K-007/06

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL PT SE

AU 9673073 A A61K-007/06 Based on patent WO 9715274

EP 774248 B1 F A61K-007/06

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL PT SE

JP 11500450 W Based on patent WO 9715274 38 A61K-007/11 DE 69601526 Ε Based on patent EP 774248 A61K-007/06 BR 9611194 Α A61K-007/06 Based on patent WO 9715274 HU 9802981 A2 Based on patent WO 9715274 A61K-007/06 A61K-007/06 ES 2130768 Т3 Based on patent EP 774248

AU 709665 B A61K-007/06 Previous Publ. patent AU 9673073

Based on patent WO 9715274

MX 9802962 A1 A61K-007/06 CN 1205626 A A61K-007/06

Abstract (Basic): WO 9715274 A

Non-detergent cosmetic composition for treating keratin fibres partic. human hair comprises, apart from medium:

- hair-setting polymer(s) (I), anionic, nonionic, zwitterionic or amphoteric; and
  - (2) ceramide-type compound(s) (II).

The composition does not contain any polyvinylpyrrolidone and/or cationic polymer containing primary, secondary or tertiary amino groups or quaternary ammonium groups in the main chain, and has viscosity as 1 wt.% actives content in water less than 15 mPa.s.

Also claimed are:

```
(i) a process for the treatment of keratin materials partic. hair
    by applying the compsn.; and
        (ii) use of the compsn. for protecting the hair during brushing.
        USE - The composition is used for setting and shaping hair.
        ADVANTAGE - (II) protects hair against breakage while imparting
    improved styling properties (setting, hold and volume), softness and
    smoothness.
        Dwg.0/0
Title Terms: KERATIN; FIBRE; TREAT; COSMETIC; COMPOSITION; HAIR; BREAK;
  PREVENT; CONTAIN; SET; POLYMER; CERAMIDE; SET; SHAPE; HUMAN; HAIR; IMPART
  ; SOFT; SMOOTH; BRUSH; PROTECT
Derwent Class: A96; D21; E19
International Patent Class (Main): A61K-007/06; A61K-007/11
File Segment: CPI
Manual Codes (CPI/A-N): A12-V04A; D08-B03; D08-B05; E10-A07; E10-B03B;
  E10-D03A; E10-D03C; E10-D03D
Chemical Fragment Codes (M3):
  *01* H4 H402 H403 H404 H482 H483 H484 H721 H722 H8 J0 J011 J3 J371 M225
       M226 M231 M262 M280 M281 M316 M321 M322 M331 M342 M343 M344 M349
       M381 M383 M391 M416 M620 M781 M903 M904 Q252 R023 9723-E6402-U
  *02* B415 B615 B701 B702 B712 B713 B720 B741 B742 B743 B815 B831 B832
       B833 F012 F013 F014 F015 F016 F019 F123 F199 H102 H181 H182 H401
       H402 H403 H404 H405 H423 H424 H481 H482 H483 H484 H498 H521 H522
       H523 H581 H582 H713 H714 H716 H721 H722 H723 J0 J011 J012 J013 J014
       J271 J272 J273 J3 J371 J372 K421 K830 K930 L640 L660 L699 L814 L821
      L822 L823 L824 L831 M126 M129 M141 M149 M210 M211 M212 M213 M214
      M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M262
      M272 M273 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M322
      M323 M331 M332 M333 M340 M342 M343 M344 M349 M361 M373 M381 M382
      M383 M391 M392 M393 M411 M413 M416 M510 M520 M521 M522 M523 M530
      M540 M620 M781 M903 M904 Q252 R023 9723-E6401-U
Polymer Indexing (PS):
 <01>
 *001* 018; H0022 H0011; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26
        D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19
        D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88; K9632 K9621; P1741 ; P0088
  *002* 018; H0022 H0011; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26
        D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12
        D10 D51 D53 D58 D82; K9632 K9621; P1150 ; P0088 ; P0168
 *003* 018; H0022 H0011; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26
        D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35; R00444 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10
       D26 D51 D53 D58 D83 F70 F93; K9632 K9621; P0088
 *004* 018; H0022 H0011; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26
        D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35; R00459 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10
       D26 D51 D53 D58 D84 F70 F93; K9632 K9621; P0088
 *005* 018; H0022 H0011; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26
        D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10
       D26 D51 D53 D58 D63 F41 F89; K9632 K9621; P0088
 *006* 018; H0022 H0011; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26
       D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35; R01126 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11
       D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D85 F41 F89; K9632 K9621; P0088
 *007* 018; H0022 H0011; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26
       D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35; G0384-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10
       D26 D51 D53 D58 D63 F41 F89; K9632 K9621; P0088
 *008* 018; H0022 H0011; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26
       D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35; R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11
       D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D85 F41 F89; K9632 K9621; P0088
 *009* 018; H0022 H0011; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26
       D51 D53 D58 D60 D84 F36 F35; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19
       D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88; K9632 K9621; P1741 ; P0088
```

- \*010\* 018; H0022 H0011; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60 D84 F36 F35; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82; K9632 K9621; P1150 ; P0088 ; P0179
- \*011\* 018; H0022 H0011; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60 D84 F36 F35; R00444 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83 F70 F93; K9632 K9621; P0088
- \*012\* 018; H0022 H0011; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60 D84 F36 F35; R00459 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D84 F70 F93; K9632 K9621; P0088
- \*013\* 018; H0022 H0011; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60 D84 F36 F35; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41 F89; K9632 K9621; P0088
- \*014\* 018; H0022 H0011; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60 D84 F36 F35; R01126 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D85 F41 F89; K9632 K9621; P0088
- \*015\* 018; H0022 H0011; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60 D84 F36 F35; G0384-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41 F89; K9632 K9621; P0088
- \*016\* 018; H0022 H0011; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60 D84 F36 F35; R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D85 F41 F89; K9632 K9621; P0088
- \*017\* 018; H0000; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12-D10 D26 D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35; K9632 K9621; P0088 ; P0099
- \*018\* 018; H0000; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60 D84 F36 F35; K9632 K9621; P0088
- \*019\* 018; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60 D84 F36 F35; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82; R00444 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83 F70 F93; R00459 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D84 F70 F93; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41 F89; R01126 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D53 D58 D63 D58 D63 D55 F41 F89; G0384-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 D58 D63 F41 F89; R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D26 D51 D53 D58 D63 D58 D63 D58 D63 D85 F41 F89; K9632 K9621; K9632 K9621; H0033 H0011; P1150 ; P1741 ; P0088
- \*020\* 018; H0022 H0011; G0317 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D59 D84 F36 F35 D60; R00835 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D84 F41 F89; K9632 K9621; P0088
- \*021\* 018; H0022 H0011; G0317 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D59 D84 F36 F35 D60; R22506 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D85 F41 F89; K9632 K9621; P0088
- \*022\* 018; H0022 H0011; R00901 G0760 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D60 D84 F37 F35 E00 E01; G0566-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D63 F41 F89; K9632 K9621
- \*023\* 018; H0022 H0011; R00843 G0760 G0022 D01 D23 D22 D31 D42 D51 D53 D59 D65 D75 D84 F39 E00 E01; G0566-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D63 F41 F89; K9632 K9621
- \*024\* 018; H0022 H0011; R00902 G0760 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D60 D84 F37 F35 E00 E02; G0566-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D63 F41 F89; K9632 K9621
- \*025\* 018; H0022 H0011; R00654 G0760 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D60 D85 F37 F35 E00 E03; G0566-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D63 F41 F89; K9632 K9621
- \*026\* 018; H0022 H0011; R10232 G0760 G0022 D01 D10 D12 D22 D23 D31 D42 D51 D53 D58 D65 D75 D85 E00 E03 F39; G0566-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D63 F41 F89; K9632 K9621
- \*027\* 018; H0022 H0011; R00901 G0760 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D60 D84 F37 F35 E00 E01; G0588-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 F34;

K9632 K9621

- \*028\* 018; H0022 H0011; R00843 G0760 G0022 D01 D23 D22 D31 D42 D51 D53 D59 D65 D75 D84 F39 E00 E01; G0588-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 F34; K9632 K962P
- \*029\* 018; H0022 H0011; R00902 G0760 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D60 D84 F37 F35 E00 E02; G0588-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 F34; K9632 K9621
- \*030\* 018; H0022 H0011; R00654 G0760 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D60 D85 F37 F35 E00 E03; G0588-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 F34; K9632 K9621
- \*031\* 018; H0022 H0011; R10232 G0760 G0022 D01 D10 D12 D22 D23 D31 D42 D51 D53 D58 D65 D75 D85 E00 E03 F39; G0588-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 F34; K9632 K9621
- \*032\* 018; H0022 H0011; G0760-R G0022 D01 D51 D53 E00 E01; G0566-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D63 F41 F89; K9632 K9621
- \*033\* 018; H0022 H0011; G0760-R G0022 D01 D51 D53 E00 E01; G0588-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 F34; K9632 K9621
- \*034\* 018; G0544-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 7A; R00901 G0760 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D60 D84 F37 F35 E00 E01; R00843 G0760 G0022 D01 D23 D22 D31 D42 D51 D53 D59 D65 D75 D84 F39 E00 E01; R00902 G0760 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D60 D84 F37 F35 E00 E02; R00654 G0760 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D60 D85 F37 F35 E00 E03; R10232 G0760 G0022 D01 D10 D12 D22 D23 D31 D42 D51 D53 D58 D65 D75 D85 E00 E03 F39; G0760-R G0022 D01 D51 D53 E00 E01; G0566-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 F34; K9632 K9621; K9632 K9621; H0033 H0011
- \*035\* 018; G0453-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 F70 F93; H0000; H0011-R; M9999 M2391; K9632 K9621; P0088
- \*036\* 018; G0022-R D01 D51 D53 D11 D10 D19 D18 D31 D32 D76 D58 D59 D60 D83 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94 D95 F36 F35 F37 F38 ; K9632 K9621; H0011-R; H0000
- \*037\* 018; H0022 H0011; R00901 G0760 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D60 D84 F37 F35 E00 E01; G0544-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 7A; K9632 K9621
- \*038\* 018; H0022 H0011; R00843 G0760 G0022 D01 D23 D22 D31 D42 D51 D53 D59 D65 D75 D84 F39 E00 E01; G0544-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 7A; K9632 K9621
- \*039\* 018; H0022 H0011; R00902 G0760 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D60 D84 F37 F35 E00 E02; G0544-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 7A; K9632 K9621
- \*040\* 018; H0022 H0011; R00654 G0760 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D60 D85 F37 F35 E00 E03; G0544-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 7A; K9632 K9621
- \*041\* 018; H0022 H0011; R10232 G0760 G0022 D01 D10 D12 D22 D23 D31 D42 D51 D53 D58 D65 D75 D85 E00 E03 F39; G0544-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 7A; K9632 K9621
- \*042\* 018; H0022 H0011; G0760-R G0022 D01 D51 D53 E00 E01; G0544-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 7A; K9632 K9621
- \*043\* 018; G0453-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 F70 F93; H0000; H0011-R; M9999 M2391; K9961; P0088
- \*044\* 018; H0033 H0011; G0464 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 F70 D11 D91; G0260-R G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53; G0419 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41 F89 D11 D90 F08 F07; K9961; P0088
- \*045\* 018; D11 D10; P1376 D01 D11 D10 F70; K9325
- \*046\* 018; R00835 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D84 F41 F89 ; H0000; K9325
- \*047\* 018; G0339-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D63 F41 F89; R00835 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D84 F41 F89; H0022 H0011; H0033 H0011; K9325; P0088

- \*048\* 018; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82; R00835 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D84 F41 F89; H0022 H0011; K9325; P1150 ; P1310
- \*049\* 018; G0760-R G0022 D01 D51 D53 E00 E01 D63 F89 F41 F90; R00835 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D84 F41 F89; H0022 H0011; H0033 H0011; K9325
- \*050\* 018; R00338 G0544 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 C1 7A; H0000; K9325; P1796 P1809
- \*051\* 018; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82; H0000; K9325; P1150 ; P1161
- \*052\* 018; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82; R00975 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D69 D82 F- 7A; H0022 H0011; K9325; P1150 ; P0533
- \*053\* 018; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82; R00843 G0760 G0022 D01 D23 D22 D31 D42 D51 D53 D59 D65 D75 D84 F39 E00 E01; H0022 H0011; K9325; P1150
- \*054\* 018; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41 F89 D11; H0000; K9325; H0011-R; P0088
- \*055\* 018; G0384-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41 F89 D11; K9325; H0011-R; P0088
- \*056\* 018; G0339-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D63 F41 F89 D11; R00817 G0475 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83 F12; H0022 H0011; H0033 H0011; K9325; P0088
- \*057\* 018; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88; K9325; H0000; P1741 ; P1752
- \*058\* 018; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41 F89 D11; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88; G0384-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41 F89 D11; H0022 H0011; H0033 H0011; K9325; P1741 ; P0088
- \*059\* 018; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84; H0022 H0011; K9325; P0328; P1741; P0351
- \*060\* 018; G0613-R G0022 D01 D12 D10 D23 D22 D31 D41 D51 D53 D58 D76 N-5A; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84; H0033 H0011; K9325; P0328; P1741
- \*061\* 018; P0000; K9303 K9621
- \*062\* 018; D11 D10 D50 D82 F34; H0088 H0011; P0975-R P0964 F34 D01 D10; K9632 K9621
- \*063\* 018; G0317 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D59 D84 F36 F35 D60; R00835 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D84 F41 F89; R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D82 F47; H0033 H0011; P0055; K9632 K9621; P0088
- \*064\* 018; ND01; Q9999 Q9187 Q9165; Q9999 Q6699 Generic Compound Numbers: 9723-E6402-U; 9723-E6401-U